

2003-12956

[Problem]

To provide a phthalocyanine-based dyestuff which has an absorption feature excelling in color reproducing capability as a dyestuff for the three primary colors system and sufficient fastnesses against light, heat, humidity, and the active gases present in the ambient environment, and excels in solubility, a method of producing the dyestuff, and an ink for inkjet recording which ink contains the phthalocyanine-based dyestuff, can form images having a desirable color hue, highly resistant to light and the active gases present in the ambient environment, in particular ozone gas, and exhibiting a high storage stability when used under a variety of environmental conditions.

[Means for Resolution]

The means for resolution is the phthalocyanine dyestuff characterized by being produced by reacting a phthalonitrile or a phthalic acid derivative which in advance has been connected with a solubilizing group or a precursor thereof of a Hammet's substituent constant σ_p not lower than 0.4 with a metal derivative, and an ink for inkjet recording containing the phthalocyanine dyestuff.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12956

(P2003-12956A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

C 09 B 67/14
B 41 J 2/01
B 41 M 5/00
C 09 B 35/035
67/48

識別記号

F I

C 09 B 67/14
B 41 M 5/00
C 09 B 35/035
67/48
C 09 D 11/00

マーク (参考)

2 C 0 5 6
E 2 H 0 8 6
4 J 0 3 9
C

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L. (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-193498(P2001-193498)

(22) 出願日

平成13年6月26日 (2001.6.26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72) 発明者 立石 桂一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フタロシアニン色素、フタロシアニン色素の製造方法、インク、インクジェット記録用インク、
インクジェット記録用インクの製造方法、インクジェット記録用インクセット、インクジェット

(57) 【要約】

【課題】 1) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有し、溶解性に優れたフタロシアニン系色素及びその製造方法、並びに、当該フタロシアニン系色素色素を含む、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができ、様々な環境条件下で使用されてもインク保存安定性の高いインクジェット記録用インクを提供すること。

【解決手段】 ハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.4 以上の溶解性基又はその前駆体を予め連結したフタロニトリル又はフタル酸誘導体と、金属誘導体と、を反応させて得られることを特徴とするフタロシアニン色素及びその製造方法、並びに、当該フタロシアニン系色素を含有してなるインクジェット記録用インクである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.4以上の溶解性基もしくはその前駆体を予め連結したフタロニトリル又はフタル酸誘導体と、金属誘導体と、を反応させてフタロシアニン色素を製造することを特徴とするフタロシアニン色素の製造方法。

【請求項2】 ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.4以上の溶解性基もしくはその前駆体を予め連結したフタロニトリル又はフタル酸誘導体と、金属誘導体と、を反応させて得られることを特徴とするフタロシアニン色素。

【請求項3】 請求項2に記載のフタロシアニン色素を含有してなることを特徴とするインク。

【請求項4】 請求項2に記載のフタロシアニン色素を含有してなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項5】 請求項2に記載のフタロシアニン色素を用いたことを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

【請求項6】 色素濃度の異なる2種以上のインクジェット記録用インクを含むインクジェット記録用インクセットであって、前記インクジェット記録用インクの少なくとも1種が、請求項4に記載のインクジェット記録用インクであることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項7】 請求項4に記載のインクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、前記インクの液滴を、支持体上に白色無機顔料微粒子を含有するインク受像層を有する受像材料へ吐出させ、前記受像材料上に画像を記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項8】 請求項4に記載のインクジェット記録用インクを収容してなることを特徴とする容器。

【請求項9】 請求項8に記載の容器を備えることを特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フタロシアニン色素、フタロシアニン色素の製造方法、インク、インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクの製造方法、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法、容器、インクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、画像記録材料としては、特にカラーパンを形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子において、ディスプレーではLCDやPDPにおいて、カラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用さ

れている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録する為に、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の色素（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢で溶解性の良い色素がなかなかないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】 インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能であること、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式があり、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

【0004】 このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいくこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を探し求めることは、極めて難しい。特に、良好なシアン色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢であること、中でも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には、環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれている。

【0005】 このようなインクジェット記録用インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニン系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系などがあり、フタロシアニン系が代表的である。

【0006】 最も広範囲に報告され、利用されている代表的なフタロシアニン色素は、以下の①～⑥で分類されるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

① Direct Blue 86 又は Direct Blue 87 のような銅フタロシアニン色素（例えば、Cu-Pc- (SO₃Na)_m : m = 1～4 の混合物）

② Direct Blue 199、及び特開昭62-190273号、特開昭63-28690号、特開昭63-306075号、特開昭63-306076号、特開平2-131983号、特開平3-122171号、

特開平3-200883号、特開平7-138511号等に記載のフタロシアニン色素（例えば、Cu-Pc- $(SO_3Na)_m(SO_2NH_2)_n$: $m+n=1\sim4$ の化合物）

③特開昭63-210175号、特開昭63-37176号、特開昭63-304071号、特開平5-171085号、WO00/08102号等に記載のフタロシアニン色素（例えば、Cu-Pc- $(CO_2H)_m(CO_2NR_1R_2)_n$: $m+n=0\sim4$ の数）

④特開昭59-30874号、特開平1-126381号、特開平1-190770号、特開平6-16982号、特開平7-82499号、特開平8-34942号、特開平8-60053号、特開平8-113745号、特開平8-310116号、特開平10-140063号、特開平10-298463号、特開平11-29729号、特開平11-320921号、EP173476A2号、EP468649A1号、EP559309A2号、EP596383A1号、DE3411476号、US6086955号、WO99/13009号、GB2341868A号等に記載のフタロシアニン色素（例えば、Cu-Pc- $(SO_3H)_m(SO_2NR_1R_2)_n$: $m+n=0\sim4$ の数、且つ、 $m\neq0$ ）

⑤特開昭60-208365号、特開昭61-2772号、特開平6-57653号、特開平8-60052号、特開平8-295819号、特開平10-130517号、特開平11-72614号、特表平11-515047号、特表平11-515048号、EP196901A2号、WO95/29208号、WO98/49239号、WO98/49240号、WO99/50363号、WO99/67334号等に記載のフタロシアニン色素（例えば、Cu-Pc- $(SO_3H)_l(SO_2NH_2)_m(SO_2NR_1R_2)_n$: $l+m+n=0\sim4$ の数）

⑥特開昭59-22967号、特開昭61-185576号、特開平1-95093号、特開平3-195783号、EP649881A1号、WO00/08101号、WO00/08103号等に記載のフタロシアニン色素（例えば、Cu-Pc- $(SO_2NR_1R_2)_n$: $n=1\sim5$ の数）

【0007】現在一般に広く用いられているDirect Blue 87又はDirect Blue 199に代表され、また上記公報等にも記載があるフタロシアニン色素は、マゼンタやイエローに比べ耐光性に優れるという特徴があるものの、染料の溶解性に起因する問題が生じやすく、例えば、製造時に溶解不良が発生して製造トラブルとなったり、製品保存時や使用時に不溶物が析出して問題を起こすことが多い。特に先に述べたインクジェット記録においては、染料の析出により印字ヘッドの目詰まりや吐出不良を引き起こし、印字画像の著しい劣化を引き起こすなどの問題がある。

【0008】また、昨今環境問題として取りあげられることの多いオゾン等の酸化性ガスによっても褪色しやすく、印字濃度が大きく低下してしまうことが大きな問題となっている。

【0009】現在、インクジェット記録は使用分野が急拡大しており、一般家庭、SOHO、業務分野等で今後ますます広く使用されるようになると、様々な使用条件や使用環境にさらされる結果、シアン染料の溶解性不良に起因するトラブルが発生したり、光や環境中の活性ガスに曝されて印字画像の褪色が問題となる場合が多くなる。したがって、特に良好な色相を有し、光堅牢性および環境中の活性ガス（NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど）堅牢性に優れ、高い溶解性を有した色素及びインク組成物がますます強く望まれるようになる。

【0010】しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たすフタロシアニン色素及びそれを含むシアンインクを搜し求ることは、極めて難しい。

【0011】これまで、耐オゾンガス性を付与したフタロシアニン色素としては、特開平3-103484号、特開平4-39365号、特開2000-303009号等が開示されているが、いずれも色相と光及び酸化性ガス堅牢性を両立させるには至っていないのが現状である。特に耐オゾンガス性に関しては指針となる色素の性質について報告された例は今までに無かった。

【0012】また、一般に、フタロシアニン色素（化合物）は、WO00/17275、同00/08103、同00/08101、同98/41853、特開平10-36471号などに記載されているように、無置換のフタロシアニン化合物をスルホン化し、水溶性染料として使用する場合にはスルホン化した化合物のアルカリ金属塩、例えばナトリウム塩としてそのまま使用し、油溶性染料に誘導する場合には、スルホン化後にスルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成したものを使用される。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。そして、その混合物の中には、溶解性が低い成分、例えばフタロシアニン核に対して1つあるいは2つしかスルホン化されていない成分が混入することとなり、水溶性色素（染料）として使用する場合でも油溶性色素（染料）に誘導する場合でも、溶解性が不十分であり、溶解性の改善が望まれている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の第一の目的は、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有

し、溶解性に優れたフタロシアニン色素、並びに、当該フタロシアニン色素を得ることができるフタロシアニン色素の製造方法を提供することである。本発明の第二の目的は、上記フタロシアニン色素を含む、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができ、様々な環境条件下で使用されてもインク保存安定性の高いインク、インクジェット記録用インク（その製造方法）及びインクジェット記録用インクセット、並びに、それを用いたインクジェット記録方法、容器、及びインクジェット記録装置を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相と溶解性を有し、且つ光堅牢性及びガス堅牢性（特に、オゾンガス）の高いフタロシアニン色素誘導体を詳細に検討したところ、従来知られていない、特定のルートで合成された特定の構造のフタロシアニン色素により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、
 <1>ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.4以上の溶解性基もしくはその前駆体を予め連結したフタロニトリル又はフタル酸誘導体と、金属誘導体と、を反応させてフタロシアニン色素を製造することを特徴とするフタロシアニン色素の製造方法である。

<2>ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.4以上の溶解性基もしくはその前駆体を予め連結したフタロニトリル又はフタル酸誘導体と、金属誘導体と、を反応させて得られることを特徴とするフタロシアニン色素である。

<3>前記<2>に記載のフタロシアニン色素を含有してなることを特徴とするインクである。

<4>前記<2>に記載のフタロシアニン色素を含有してなることを特徴とするインクジェット記録用インクである。

<5>前記<2>に記載のフタロシアニン色素を用いたことを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法である。

<6>色素濃度の異なる2種以上のインクジェット記録用インクを含むインクジェット記録用インクセットであつて、前記インクジェット記録用インクの少なくとも1種が、前記<4>に記載のインクジェット記録用インクであることを特徴とするインクジェット記録用インクセットである。

<7>前記<4>に記載のインクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、前記インクの液滴を、支持体上に白色無機顔料微粒子を含有するインク受像層を有する受像材料へ吐出させ、前記受像材料上に画像を記録することを特徴とするインクジェット記録方法である。

<8>前記<4>に記載のインクジェット記録用インクを収容してなることを特徴とする容器である。

<9>前記<8>に記載の容器を備えることを特徴とするインクジェット記録装置である。

【0015】

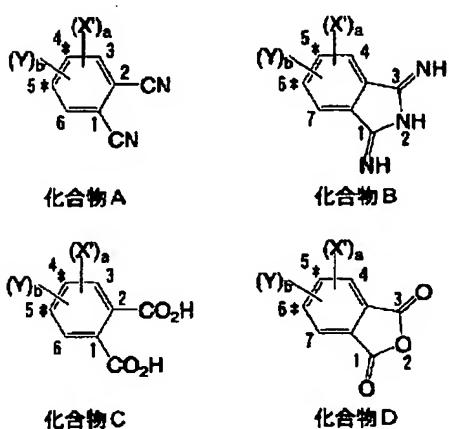
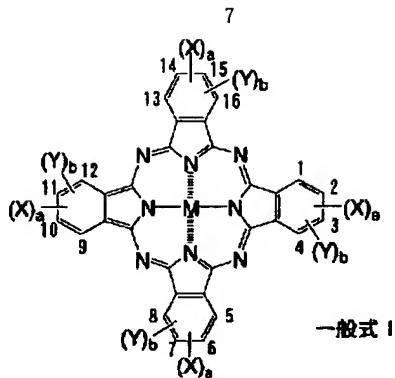
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明のフタロシアニン色素は、本発明のフタロシアニン色素の製造方法と共に説明をする。

【フタロシアニン色素】本発明のフタロシアニン色素の製造方法は、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.4以上の溶解性基もしくはその前駆体を予め連結したフタロニトリル又はフタル酸誘導体（以下、フタロニトリル及びフタル酸誘導体を、単に「フタロニトリル又はフタル酸誘導体」と、金属誘導体と、を反応させてフタロシアニン色素を製造する方法である。この製造方法は、原料であるフタル酸誘導体に溶解性基もしくはその前駆体を予め連結させてなるので、例えば、得られるフタロシアニン色素の構造中に、例えば4つのベンゼン環に漏れなく、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.4以上の溶解性基もしくはその前駆体を導入したり、望みの溶解性基を特定の数だけ導入することができる。このため、フタロシアニン色素の溶解性を改良することができる。従って、本発明のフタロシアニン色素の製造方法は、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有し、溶解性に優れたフタロシアニン色素を製造することができる。また、本発明のフタロシアニン色素の製造方法では、フタロシアニン色素に水溶性、油溶性のいずれの性質をも付与することができるが、水溶性を付与することが好ましい。

【0016】本発明のフタロシアニン色素の製造方法は、好適には、原料となるフタル酸誘導体として例えば、フタロニトリル系化合物（下記化合物A）、ジイミノイソインドリン系化合物（下記化合物B）、フタル酸系化合物およびその塩（下記化合物C）、無水フタル酸系化合物（下記化合物D）から選択される化合物と、金属誘導体として一般式（I）で表される金属誘導体と反応させて、下記一般式（I）で表されるフタロシアニン色素を合成することができる。また、原料となるフタル酸誘導体としての化合物A～DにおけるX'が溶解性基の誘導体である場合、溶解性基で置換させることで、一般式（I）で表されるフタロシアニン色素を合成することができる。

【0017】

【化1】



【0018】原料となるフタル酸誘導体（化合物A～D）について説明する。化合物A～Dにおいて、X'は溶解性基もしくはその前駆体を表す。溶解性基とは、フタロシアニン色素に溶解性を付与する置換基である。溶解性基によりフタロシアニン色素に水溶性を付与する場合には、親水性基を表す。一方、溶解性基によりフタロシアニン色素に油溶性を付与する場合には、疎水性基を表す。親水性基としては、例えイオン性親水性基又はイオン性親水性基が置換された置換基が挙げられる。イオン性親水性基の例としては、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウムが挙げられる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましい。スルホ基、及びカルボキシル基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、トリエチルアノニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。疎水性基としては、炭素数8から20の脂肪族基、炭素数8から20の芳香族基、並びに、それらを部分構造に有するスルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基、カルバモイル基、アシル基、エステル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、及びアミノ基を表す。脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、置換アラルキル基等を意味する。脂肪族基は分岐を

有していてもよく、また環を形成していてもよい。芳香族基は、アリール基および置換アリール基等を意味する。アリール基はフェニル基またはナフチル基である事が好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。また、溶解性基の前駆体とは、フタロシアニン環を形成後、反応により溶解性基に変換され得る置換基を表す。このような置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、メルカプト基、アミノ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルケニル基、イミド基等の反応性置換基、若しくは、それらを置換基として有する置換基等が挙げられる。

【0019】化合物A～Dにおいて、X'は、親水性基であることが好ましく、 $-\text{SO}_2\text{R}_1$ または $-\text{SO}_2\text{NR}_2$ R_3 が特に好ましい。 R_1 は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。 R_2 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。 R_3 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0020】化合物A～Dにおいて、aはX'の置換基数を表し、1～4の整数である。bはYの置換基数を表し、 $a+b=4$ の関係を満たす整数を表す。好ましくはaは1または2であり、さらに好ましくは1である。aが1または2である場合、X'が置換する位置は、化合物A、Cでは4、5位、化合物B、Dでは5、6位（即ち、化合物A～D中の*印の位置であり、以降 β 位と呼ぶ）であることが好ましい。

【0021】化合物A～Dにおいて、Yは一価の置換基を表す。この一価の置換基の例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレアド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基を挙げることができ、各々はさらに置換基を有してもよい。中で特に好ましいものは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキ

シ基、アミド基、ウレイド基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基であり、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。また、この一価の置換基が有する炭素原子の数は8未満であることが好ましい。

【0022】なお、上記各基がさらに置換基を有している場合の置換基としては、好ましいものとして、ハロゲン原子、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、アシル基を挙げられる。

【0023】フタロニトリル系化合物（化合物A）の具体例としては、4-スルホフタロニトリル、4-（3-スルホプロピルスルホニル）フタロニトリル、4,5-ビス（3-スルホプロピルスルホニル）フタロニトリル、等が挙げられる。

【0024】ジイミノイソインドリン系化合物（化合物B）の具体例としては、3-アミノ-1-イミノ-1H-イソインドール-5-スルホン酸、等が挙げられる。

【0025】フタル酸系化合物およびその塩（化合物C）の具体例としては、トリメリット酸、4-スルホフタル酸、4-（3-スルホプロピルスルホニル）フタル酸、等が挙げられる。

【0026】無水フタル酸系化合物（化合物D）の具体例としては、無水トリメリット酸、4-スルホ無水フタル酸、等が挙げられる。

【0027】金属誘導体（一般式（II）で表される金属誘導体）を説明する。一般式（II）において、Mは、水素原子、金属原子、酸化物、水酸化物、及びハロゲン化物を表す。金属原子としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が挙げられる。水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が挙げられる。ハロゲン化物としては、AlCl₄、SiCl₄、VCl₄、VCl₂、VOCl₃、FeCl₃、GaCl₃、ZrCl₄等が挙げられる。中でも、Mとしては、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0028】一般式（II）において、Zはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1～4の整数である。

【0029】金属誘導体（一般式（II）で表される金

属誘導体）の具体例としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pb等のハロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。さらに具体的には、塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

【0030】本発明のフタロシアニン色素の製造方法により得られるフタロシアニン色素（一般式（I）で表されるフタロシアニン色素）を説明する。一般式（I）において、Xは溶解性基を表す。この溶解性基は化合物A～DにおけるXが表す溶解性基と同義である。Yは化合物A～DにおけるYと同義であり、Mは一般式（II）におけるMと同義である。また、aはXの置換基数を表し、1～4の整数である。bはYの置換基数を表し、a+b=4の関係を満たす整数を表す。好ましくはaは1または2であり、さらに好ましくは1である。aが1または2である場合、Xが置換する位置は、一般式（I）における2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15位（以降β位と称する）が好ましい。原因是詳細には不明であるが、溶解性基がβ位にのみ導入された色素は、他のものと比較して色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れている傾向にある。

【0031】一般式（I）において、2価の連結基（L）を介してフタロシアニン環（Pc）が2量体（例えば、Pc-M-L-M-Pc）または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。このような2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、またはメチレン基-CH₂-が好ましい。

【0032】本発明のフタロシアニン色素の製造方法により得られるフタロシアニン色素（一般式（I）で表されるフタロシアニン色素）は、溶解性基として親水性基を有することが好ましい。さらに、フタロシアニン色素一分子中、溶解性基として親水性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、更に、溶解性基として親水性基（特にイオン性親水性基）がスルホ基および/またはカルボキシル基であるのが好ましい、その中でもスルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも4個以上有することが特に好ましい。

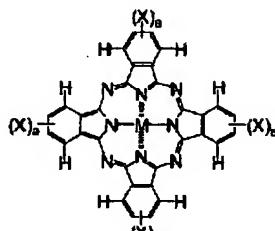
【0033】以下、本発明のフタロシアニン色素の製造方法により得られるフタロシアニン色素（一般式（I）で表されるフタロシアニン色素）の具体例（具体的な化

物例 1～41) を挙げるが、本発明は、これら具体例に限定されるわけではない。なお、具体的化合物例 1～36 は、一般式 (I) における Y が水素原子、b が 2 であり、Y の置換位置が 1、4、5、8、9、12、13、16 位である化合物例を示す。具体的化合物 37～41 は、b が 2 であり、Y の置換位置が 1、4、5、8、

* 9、12、13、16 位である化合物例を示す。また、X が表す溶解性基の σ_p 値、具体的化合物例の酸化電位を共に示す。

【0034】

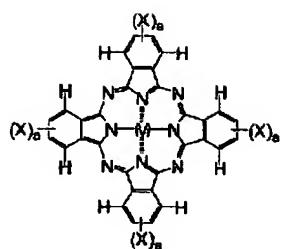
【表 1】



化合物No.	M	X	$(\sigma_p$ 値)	a	酸化電位(V)
1	Cu		(0.85)	1	1.23
2	Cu		(0.85)	1	1.25
3	Cu		(0.85)	1	1.22
4	Cu		(0.85)	1	1.21
5	Cu		(0.85)	1	1.25
6	Cu		(0.85)	1	1.10

【0035】

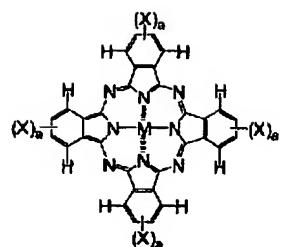
【表 2】



化合物No.	M	X	(σ_p^{H})	ϵ	口化電位(V)
7	Cu		(0.66)	1	1.28
8	Cu		(0.66)	1	1.29
9	Cu		(0.77)	1	1.28
10	Cu		(0.77)	1	1.28
11	Cu		(0.77)	1	1.31
12	Cu		(0.77)	2	1.36
13	Cu		(0.65)	1	1.24
14	Cu		(0.65)	1	1.19
15	Cu		(0.65)	1	1.18

【0036】

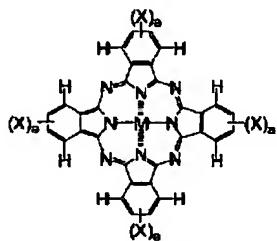
【表3】



化合物No.	M	X	(σ_p) 値	a	酸化電位(V)
16	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ · HCl (0.65)	1	1.29	
17	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$ (0.65)	1	1.23	
18	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{Na}$ CO_2Na (0.65)	1	1.21	
19	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{K}$ (0.65)	1	1.19	
20	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$ (0.77)	1	1.35	
21	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{S}(\text{H})-\text{SO}_3\text{K}$ (-)	1	1.36	
22	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ (0.77)	2	1.39	
23	Zn	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ (0.65)	1	1.23	

【0037】

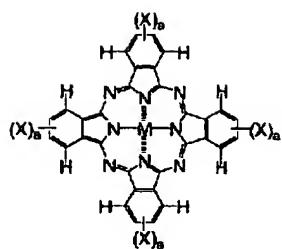
* * 【表4】



化合物No.	M	X	(σ_p) 値	a	酸化電位(V)
24	Zn	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{S}(\text{H})-\text{SO}_3\text{K}$ (-)	1	1.25	
25	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$ (0.65)	1	1.28	
26	Ni	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ (0.65)	1	1.19	
27	Ni	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)-\text{SO}_3\text{K}$ KO_3S (-)	1	1.20	
28	Ni	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ (0.77)	1	1.29	

【0038】

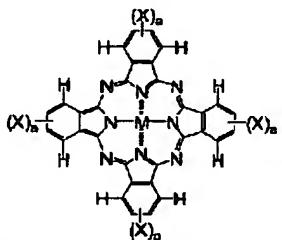
50 【表5】



化合物No.	M	X	(σ_p/\square)	α	電化電位(V)
29	Cu		1		1.18
30	Cu		1		1.21
31	Cu		1		1.23
32	Cu		1		1.24
33	Cu		1		1.21
34	Cu		(0.77)	1	1.29

【0039】

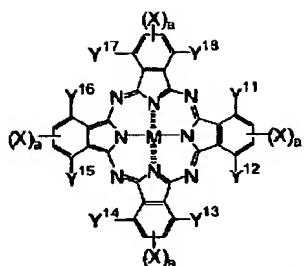
* * 【表6】



化合物No.	M	X	(σ_p/\square)	α	電化電位(V)
35	Cu		(0.68)	1	1.29
36	Cu		(0.68)	1	1.27

【0040】

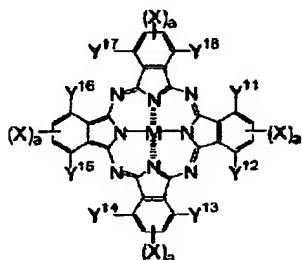
【表7】

表中(Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物No.	M	X	(σ_p 値)	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈	a	酸化電位(V)
37	Cu		(0.65)	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1	1.24
38	Cu		(0.65)	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1	1.22
39	Cu		(0.77)	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1	1.38

【0041】

* * 【表8】

表中(Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物No.	M	X	(σ_p 値)	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈	a	酸化電位(V)
40	Cu		(0.68)	Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	1	1.37
41	Cu		(0.68)	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1	1.36

【0042】本発明のフタロシアニン色素の製造方法において、上記溶解性基として電子吸引性の大きな置換基を選択することで、得られるフタロシアニン色素の酸化電位を高く（貴に）調整でき、オゾンや一重項酸素などの活性ガス（例えば酸化性ガス）に対して反応性をより抑制することが可能となり、活性ガスに対してより高い耐性を持つ色素を得ることができる。このような電子吸引性を示す尺度として、ハメットの置換基定数 σ_p 値（以下、単に「 σ_p 値」という）を用いることができ、本発明においては、溶解性基の σ_p 値は0.40以上であるが、好ましくは0.45以上であり、好ましくは0.50以上である。但し、本発明においては、得られるフタロシアニン色素（原料であるフタル酸誘導体も含む）にはスルホ基は含まい、或いは、フタロシアニン色素におけるフタロシアニン核（ベンゼン環構造：原料であるフタル酸誘導体の場合、そのベンゼン環構造）に直接スルホ基が結合することはない。スルホ基を有する場合は必ずフタロシアニン核に連結基を介して結合してな

る。ここで、代表的な置換基の σ_p 値を示す。 $-SO_2NH_2$ (σ_p 値0.60)、 $-SO_2CH_3$ (σ_p 値0.72)、 $-SO_2C_2H_5$ (σ_p 値0.77)、 $-SO_2N(CH_3)_2$ (σ_p 値0.65)、 $-SO_2Ph$ (σ_p 値0.68)、 $-SO_2NHPH$ (σ_p 値0.65)。ここでPhは、フェニル基を表す。なお、得られるフタロシアニン色素が、その構造中のフタロシアニン核（ベンゼン環構造）に水素原子以外の複数の置換基（溶解性基も含む）を有する場合、置換基（溶解性基も含む）の σ_p 値の総和が0.50以上であることが好ましく、より好ましくは0.55以上であり、さらに好ましくは0.60以上である。

【0043】ここで、ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ

m値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lang's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

【0044】このように、溶解性基として、電子吸引性の大きな置換基を導入した結果、酸化電位が貴なフタロシアニン色素を得ることができるが、その酸化電位としては、1.0V (vs SCE) よりも貴であることが好ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V (vs SCE) よりも貴であることがより好ましく、1.2V (vs SCE) より貴であることが最も好ましい。この酸化電位の値 (E_{ox}) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著 "New Instrumental Methods in Electrochemistry" (1954年Interscience Publishers社刊) やA. J. Bard他著 "Electrochemical Methods" (1980年John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著「電気化学測定法」(1984年技報堂出版社刊)に記載されている。具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いてSCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができる。また、用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著「電気化学測定法」(1984年技報堂出版社刊)101~118ページに記載がある。

【0045】本発明のフタロシアニン色素の製造方法における、フタル酸誘導体と金属誘導体との合成条件について詳細に説明する。

【0046】フタル酸誘導体と金属誘導体との使用量の比率は、モル比(金属誘導体:フタル酸誘導体)で3:1~6:1が好ましい。フタル酸誘導体と金属誘導体との反応は、通常、溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、沸点80°C以上、好ましくは130°C以上の有機溶媒が用いられる。例えばn-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコ

ル、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、尿素等がある。溶媒の使用量はフタル酸誘導体の1~100重量倍であることが好ましく、より好ましくは5~20重量倍である。フタル酸誘導体と金属誘導体との反応は、触媒の存在下で行われてもよい。触媒としては1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]−7-ウンデセン(DBU)或いはモリブデン酸アンモニウム等が挙げられる。触媒の使用量はフタル酸誘導体1モルに対して、0.1~10倍モルであることが好ましく、より好ましくは0.5~2倍モルである。

【0047】フタル酸誘導体と金属誘導体との反応は、80~300°Cの反応温度の範囲にて行なわれることが好ましく、より好ましくは100~250°Cの反応温度の範囲、さらに好ましくは130~230°Cの反応温度の範囲である。この反応温度が80°C未満であると反応速度が極端に遅くなることがあり、一方、300°Cを超えると得られるフタロシアニン色素の分解が起こる可能性がある。また、反応時間は2~20時間の範囲が好ましく、より好ましくは5~15時間の範囲、さらに好ましくは5~10時間の範囲である。この反応時間が2時間未満であると未反応原料が多く存在してしまうことがあり、一方20時間を超えと得られるフタロシアニン色素の分解が起こる可能性がある。

【0048】本発明のフタロシアニン色素の製造方法においては、これらの反応によって得られる生成物(フタロシアニン色素)は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー(例えば、ゲルパーメーションクロマトグラフィー(SEPHADEX™ LH-20: Pharmacia製)等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、供することができる。例えば、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあけ、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、供することもできる。例えば、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあけ中和して、あるいは中和せずに、有機溶媒/水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、供することもできる。

【0049】本発明のフタロシアニン色素の製造方法により得られるフタロシアニン色素の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための材料が挙げられ、具体的には、インクジェット記録用記録材料(インク)

を始めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット記録用記録材料（インク）、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット記録用記録材料（インク）である。また、米国特許4808501号、特開平6-35182号などに記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子で用いられているカラーフィルター、各種繊維の染色のための染色液にも適用できる。本発明のフタロシアニン色素の製造方法により得られるフタロシアニン色素は、その用途に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により調整して使用する。

【0050】【インク】本発明のインクは、前記本発明のフタロシアニン色素の製造方法により得られるフタロシアニン色素（本発明のフタロシアニン色素）を含有してなる。本発明のインクは、前記本発明のフタロシアニン色素を含有してなるので、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができ、様々な環境条件下で使用されてもインク保存安定性が高い。本発明のインクは、後述するインクジェット記録用等に好適に利用することができる。

【0051】【インクジェット記録用インク及びその製造方法、インクセット】本発明のインクジェット記録用インクは、前記本発明のフタロシアニン色素の製造方法により得られるフタロシアニン色素（本発明のフタロシアニン色素）を含有してなる。本発明のインクジェット記録用インクは、前記本発明のフタロシアニン色素を含有してなるので、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができ、様々な環境条件下で使用されてもインク保存安定性が高い。

【0052】本発明のインクジェット記録用インクは、通常、親油性媒体や水性媒体中に前記フタロシアニン色素を溶解及び／又は乳化分散させることによって製造することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。

【0053】その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（潤滑剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0054】乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用

いるノズルのインク噴射口において該インクジェット記録用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0055】乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50重量%含有することが好ましい。従来のフタロシアニン色素では、これらの水溶性有機溶剤を用いると、これらが貧溶媒として働いて、染料の中の溶解性が低い成分、例えば先に述べたスルホ基が1乃至2個しか導入されていない成分が長期の保存中に析出し、ヘッドの目詰まりを引き起こしたり印字画質を劣化させることがあったが、本発明の色素は溶解性に優れるためそのような問題を克服できる。

【0056】浸透促進剤は、インクジェット記録用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30重量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0057】紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開

平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0058】褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0059】防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0. 02～1. 00重量%使用するのが好ましい。

【0060】pH調整剤としては前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット記録用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット記録用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0061】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェット記録用インクの表面張力は2.5～7.0mPa・sが好ましい。さらに2.5～6.0mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット記録用インクの粘度は3.0mPa・s以下が好ましい。更に2.0mPa・s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテ

ル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、

10 N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0062】消泡剤としては、フッ素系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0063】本発明のインクジェット記録用インクにおいては、フタロシアニン色素を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号のように色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号のように高沸点有機溶媒に溶解したフタロシアニン色素を水性媒体中に分散することが好ましい。フタロシアニン色素を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記公報等に記載されたものを好ましく使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0064】水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ベンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリブロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ベンタンジオール、グリセリ

ン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサソリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。従来のフタロシアニン色素では、これらの水溶性有機溶剤を用いると、これらが貧溶媒として働いて、染料の中の溶解性が低い成分、例えば先に述べたスルホ基が1乃至2個しか導入されていない成分が長期の保存中に析出し、ヘッドの目詰まりを引き起こしたり印字画質を劣化させることができたが、本発明の色素は溶解性に優れるためそのような問題を克服できる。

【0065】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができる。また、これらの色調インクを前記フタロシアニン色素と併用することで、広範囲な可視領域の色調を出すことができ、さらにブラック色調インクも用いてもよい。これらのインクに適用可能な各色の色素(染料や顔料等)を以下に示す。適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカッピング成分(以降カプラー成分と呼ぶ)としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料:例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチレン染料:例えばベンジリデン染料やモノメチノキソノール染料等

のようなメチレン染料:例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料:例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチレン染料:シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチレン染料:ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料:他のフタロシアニン染料:アントラキノン染料:インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げができる。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げができる。上記各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0066】本発明のインクジェット記録用インクにおいて、フタロシアニン色素は、インクジェット記録用インク100重量部に対して0.2重量部~10重量部含有するのが好ましい。

【0067】本発明のインクジェット記録用インクは、その色素濃度の異なる2種以上を用いてインクジェット記録用インクセットとしても用いることができる(本発明のインクジェット記録用インクセット)。近年、インクジェット記録方式においては、高画質を得るために、同色の色素で印字濃度が異なるように、濃淡の2色インク、あるいは3段階の色素濃度のインクをセットで使用するようになってきている。前記フタロシアニン色素は、溶解性に優れ高濃度に溶解しても溶解安定性が優れるため、これらの多段階濃度のインクセットに使用することが特に好ましい。前記フタロシアニン色素とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0068】[インクジェット記録方法] 本発明のインクジェット記録方法は、前記本発明のインクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、前記インクの液滴を、支持体上に白色無機顔料微粒子を含有するインク受像層を有する受像材料へ吐出させ、受像材料上に画像を記録する方法である。

50 【0069】画像を記録させる受像材料は、公知の受像

材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

【0070】受像材料には、画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えることなく耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を用いてもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよい。したがって添加する場所も受像材料中であっても、前記本発明のインクジェット記録用インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願2000-363090、同2000-315231、同2000-354380、同2000-343944、同2000-268952、同2000-299465、同2000-297365に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0071】受像材料として、支持体上に、支持体上に白色無機顔料微粒子を含有するインク受像層を有するが、この受像層を有することで、特に、良好な色相で、画質の高い画像を形成することができる。支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250μm、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を

添加することが好ましい。

【0072】インク受容層には、白色無機顔料微粒子が含まれるが、通常、これら顔料は水性バインダーに分散されてなる。白色無機顔料微粒子としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。水性バインダーとしては、ポリビニアルコール、シラノール変性ポリビニアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニアルコール、シラノール変性ポリビニアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性接着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0073】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得

られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0074】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15重量%が好ましく、特に3～10重量%であることが好ましい。

【0075】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0076】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0077】受像材料には、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性ペインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリין、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0078】バックコート層に含有される水性ペインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレ

ン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオニ化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

10 【0079】受像材料の構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0080】本発明のインクジェット記録方法は、特に制限なく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0081】（容器、インクジェット記録装置）本発明の容器は、前記本発明のインクジェット記録用インクが収容されてなる容器であり、例えば、インクジェット記録装置に装着可能なカートリッジやボトル等が挙げられる。また、本発明のインクジェット記録装置は、前記本発明のインクジェット記録用インクが収容されてなる本発明の容器が、インクタンク部に装着されたものである。前記フタロシアニン色素は、長期間容器や装置内に保存され環境の種々の条件化にさらされても、溶解性に優れるので、溶解性の低い成分が析出する問題が生じ難くなる。本発明のインクジェット記録装置は、前記本発明の容器が備えられた装置であり、装置自体は、特に制限なく、インクジェット記録方法で述べたような、公知である各方式の装置を含む。

【0082】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

(フタロシアニン色素 (具体的化合物例13) の合成例)

—化合物Eの合成—

冷却管の付いた三つロフラスコに、ニトロベンゼン100mL加え、180℃まで1時間かけて昇温し、そこに4-スルホタル酸ナトリウム塩4.3.2g、塩化アンモニウム4.7g、尿素5.8g、モリブデン酸アンモニウム0.68g、塩化銅(I)6.93gを加え、同温度で6時間搅拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、50℃に加温したメタノール200mLを注入して、生成した固体を粉碎しながら室温で1時間搅拌した。得られた分散物をヌッチャでろ過し、400mLのメタノールで洗净した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで饱和した1000mLの1M塩酸水溶液を加え、煮沸して未反応の銅塩を溶かし出した。冷却後沈殿した固体をヌッチャでろ過し、100mLの1M塩酸飽和食塩水溶液で洗净した。得られた固体を700mLの0.1M水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。溶液を搅拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間搅拌した。水溶液を熱時ゴミ取りろ過した後、ろ液を搅拌しながら塩化ナトリウム270mLを徐々に添加して塩析した。この塩析液を搅拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間搅拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、150mLの20%食塩水で洗净した。引き続き、80%エタノール200mLに得られた結晶を加え、1時間還流下搅拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、60%エタノール水溶液200mLに得られた結晶を加え、1時間還流搅拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、エタノール300mLで洗净後乾燥して、化合物E 29.25gを青色結晶として得た。 $\lambda_{\text{max}}: 629.9 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 6.11 \times 10^4$ (水溶液中)。得られた化合物を分析した (質量分析法: ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定) 結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(I)ー置換位置が、 α ー位置換型 [それぞれの各ベンゼン核の (2または3位)、(6または7位)、(10または11位)、(14または15位) にスルホ基を1個、銅フタロシアニン一分子中スルホ基を合計4個有する] であることが確認できた。

【0083】—化合物Fの合成—

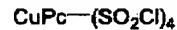
冷却管の付いた三つロフラスコに、クロロスルホン酸150mLを加え、30℃以下で搅拌しながら19.0gの化合物Eをゆっくり分割添加した。更に、20℃で30分間搅拌した後、25℃以下で60gの五塩化リンをゆっくり分割添加した。反応液を140℃まで加温し、同温度で3時間搅拌した。80℃まで冷却した後、30mLの塩化チオニルを15分間かけて滴下した。引き続き、反応液を80℃まで加温し、同温度で2時間搅拌した。10℃まで冷却した後、反応液を1000mLの水

と500gの氷との混合物に徐々に添加して青色結晶の目的物を析出させた。懸濁液内の温度は、氷を補足的に添加することによって0~5℃に保った。更に室温で1時間搅拌した後に、ヌッチャでろ過し、1500mLの冷水で洗净した。引き続き、結晶を150mLの冷アセトニトリルで洗净後、減圧下乾燥剤入りのデシケーター内で一晩乾燥して、化合物Fを15.6gを青色結晶として得た。得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(I)ー置換位置が β ー型のテトラスルホニルクロライドであることが確認できた。更に得られた結晶0.01部を2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン/アセトンでクエンチした後、HPLCにて純度検定 (検出波長254nm; 0.1%酢酸/トリエチルアミン buffer系; THF/H₂O = 7/3) したところ、相対面積% = 90.95% (u-Pc (-SO₂NH-R)₄誘導体の総和として検定) であった。

【0084】

【化2】

20



化合物F

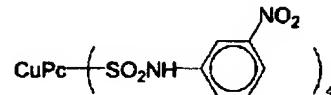
【0085】—化合物Gの合成—

m-ニトロアニリン4.3gを50mLのDMAcに溶解し、内温5℃で搅拌しているところへ、化合物F 3.0gを徐々に加え反応させた。30分間室温で搅拌後、55℃まで加温し、同温度で1時間搅拌した。20℃まで冷却した後、反応液を300mLの水にあけて、引き続き室温で30分間搅拌して、析出した粗結晶をヌッチャでろ過し、100mLの冷水で洗净し、乾燥した。得られた粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/THF) を用いて副生成物 [例えば、Cu-Pc - (SO₃X)_m (SO₂NHAr)_n 誘導体: m+n=4, m≠0] を除去した後、酢酸エチルから再結晶して、化合物G 3.8gを得た。

【0086】

【化3】

40



化合物G

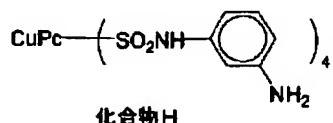
【0087】—化合物Hの合成—

冷却管の付いた三つロフラスコに、イソプロピルアルコール150mLを加え、30℃以下で搅拌しながら還元鉄11.2gをゆっくり分割添加した。更に、化アンモニウム0.2gを水15mLに溶解した水溶液を滴下した後、還流まで加温し、同温度で1時間搅拌した。引き続き、化合物G 3.0gをアセトン100mLに溶解した液を同温度で滴下し、還流温度で45分間搅拌した

後、反応液を熱時セライトろ過し、ろ液をロータリーエバボレーターを用いて、溶媒を留去し、得られた粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$) を用いて副生成物を除去した後、酢酸エチルから再結晶して、化合物H 2. 3 gを得た。

【0088】

【化4】

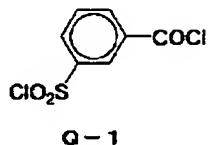


【0089】-具体的化合物例13の合成-

化合物H 1. 3 gをDMAc (50 mL)に溶解し、内温5度で搅拌しているところへ、m-クロロスルホニルベンゾイルクロリド (下記Q-1) 1. 2 gを徐々に加え反応させた。30分搅拌後、反応液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、さらに30分搅拌させた。反応終了後、飽和食塩水を加え、析出した結晶をろ過した。得られた粗結晶を脱塩 (70%エタノールで煮沸洗浄2回) 後、エタノールで再結晶し、具体的化合物例13を1. 9 gを得た。 $\lambda_{\max} = 634.2 \text{ nm}$; $\epsilon_{\max} = 3.3 \times 10^4$ (水溶液中)。

【0090】

【化5】



【0091】(フタロシアニン色素 (具体的化合物例34) の合成例)

一化合物Iの合成 (化合物I: (4-(3-スルホプロピルスルフェニル)フタロニトリルのNa塩)) - 窒素気流下、4-ニトロフタロニトリル (東京化成品) 26. 0 gを200 mLのDMSO (ジメチルスルホキシド)に溶解し、内温20度で搅拌しているところへ、30. 3 gの3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム (アルドリッヂ品)を添加した。続いて、内温20度で搅拌しているところへ、24. 4 gの無水炭酸ナトリウムを徐々に加えた。反応液を搅拌しながら、30度まで加温し、同温度で1時間搅拌した。20度まで冷却した後、反応液をヌッケでろ過し、ろ液を1500 mLの酢酸エチルにあけて晶析し、引き続き室温で30分間搅拌して、析出した粗結晶をヌッケでろ過し、酢酸エチルで洗净し、乾燥した。得られた粗結晶を、メタノール/酢酸エチルから再結晶して、化合物I 4.2. 5 gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d6), δ 値TMS基準: 1. 9~2. 0 (2H, t); 2. 5~2. 6 (2H, m); 3. 2~3. 3 (2H, t); 7. 7 5~7. 85 (1H, d); 7. 93~8. 03 (1

H, d); 8. 05~8. 13 (1H, s)

【0092】-化合物Jの合成 (化合物J: (4-(3-スルホプロピルスルホニル)フタロニトリルのNa塩)) -

化合物I 42. 0 gを300 mLの酢酸に溶解し、内温20度で搅拌しているところへ、2. 5 g $\text{Na}_2\text{WO}_4/2\text{H}_2\text{O}$ を添加した後、冰浴中、内温10度まで冷却した。引き続き、32 mLの過酸化水素水 (30%)を発熱に注意しながら徐々に滴下した。内温15~20度で30分間搅拌した後に、反応液を内温60度まで加温して、同温度で1時間搅拌した。20度まで冷却した後、反応液に1500 mLの酢酸エチルを注入し、引き続き同温度にて30分間搅拌した後に、析出した粗結晶をヌッケでろ過し、200 mLの酢酸エチルで洗净し、乾燥した。得られた粗結晶を、メタノール/酢酸エチルを用いて加熱洗净して精製して、化合物J 40. 0 gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d6), δ 値TMS基準: 1. 8~1. 9 (2H,); 2. 4~2. 5 (2H, m); 3. 6~3. 7 (2H, t); 8. 3~8. 4 (1H, d); 8. 4~8. 5 (1H, d); 8. 6~8. 7 (1H, s)

【0093】-具体的化合物例34の合成-

冷却管の付いた三つロフラスコに、n-アミルアルコール70 mL加え、そこに化合物J 6. 7 g、塩化銅 (I) 1. 0 gを加え、搅拌しながら室温で7. 0 mLの1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン (DBU)を滴下した。引き続き、反応液を内温10度まで加温して、同温度で10時間搅拌した。40度まで冷却した後、50度に加温したメタノール250 mLを注入して、還流下で1時間搅拌した。次に、反応液を室温まで冷却した後、得られた固体をヌッケでろ過し、200 mLのメタノールで洗净した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで饱和した100 mLの1M塩酸水溶液に加え、未反応の銅塩を溶かし出した。不溶物をろ過した後、ろ液に300 mLのメタノールを滴下して晶析した後、得られた粗結晶をヌッケでろ過し、200 mLのメタノールで洗净した。粗結晶を、50 mLの水に溶解させた後、水溶液を搅拌しながら酢酸ナトリウムの饱和メタノール溶液100 mLを徐々に添加して造塩した。更に、搅拌しながら還流温度まで加温し、同温度で1時間搅拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、メタノールで洗净した。引き続き、80%メタノール100 mLに得られた結晶を加え、1時間還流下搅拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、70%メタノール水溶液100 mLに得られた結晶を加え、1時間還流搅拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、メタノール100 mLで洗净後乾燥して、具体的化合物 (34) 3. 8 gを青色結晶として得た。 $\lambda_{\max} = 629. 1 \text{ nm}$; $\epsilon_{\max} = 6. 1 \times 10^4$ (水溶液中)。得られた化合物を分析した

(質量分析法: E S I - M S 、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定) 結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅 (I I) 一置換位置が、 β -位置換型 (それぞれの各ベンゼン核の (2または3位) 、(6または7位) 、(10または11位) 、(14または15位) に- $\{\text{SO}_2-\text{(CH}_2\}_3-\text{SO}_3\text{Na}\}$ 基を1個、銅フタロシアニン分子中- $\{\text{SO}_2-\text{(CH}_2\}_3-\text{SO}_3\text{Na}\}$ 基を合計4個有する) であることが確認できた。

【0094】-比較染料-

比較染料1: テトラスルフォ銅フタロシアニン (特開2000-303009の合成例1の化合物)

比較染料2: C. I. Direct Blue 86

比較染料3: C. I. Direct Blue 87

比較染料4: C. I. Direct Blue 199

-インク液Aの組成-

・シアニン色素 (フタロシアニン色素 (具体的な化合物例13))	5重量部
・ジエチレングリコール	9重量部
・テトラエチレングリコールモノブチルエーテル	9重量部
・グリセリン	7重量部
・ジエタノールアミン	1重量部
・水	70重量部

【0097】シアニン色素 (フタロシアニン色素 (具体的な化合物例13)) を、下記表9に従って変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B~Kを調製した。なお、用いたシアニン色素における溶解性基の σ p 値を示すと共に、20°Cにおける水への溶解度 (W/V) %を示す。

【0098】(画像記録及び評価) インク液A~Kを用いて、インクジェットプリンター (PM-700C、セイコーエプソン (株) 製) で、フォト光沢紙 (富士写真フィルム (株) 製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード) に画像を記録した。

【0099】得られた画像、或いはインク液について、以下に示すように色相、光堅牢性、耐オゾンガス性、インク保存安定性を評価した。評価結果を下記表9に示す。

一色相-

色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。○は色相が最良;△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。

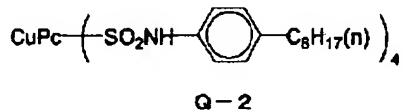
【0100】-光堅牢性-

光堅牢性については、記録した直後の画像濃度 C_i を測定した後、ウェザーメーター (アトラスC. 165) を用いて、画像にキセノン光 (8万5千ルクス) を7日間照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率 ($\{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100\%$) を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計 (X-Rite 310 TR) を用いて測定した。色素残存率は、反射濃度が1、1.5、及び

10

【0096】[実施例1]

(水性インクの調製) 下記組成に従った成分を30~40°Cで加熱しながら1時間攪拌した後、平均孔径0.8μ、直径4.7mmのミクロフィルターを用いて加圧濾過して、インク液Aを調製した。



・シアニン色素 (フタロシアニン色素 (具体的な化合物例13))	5重量部
・ジエチレングリコール	9重量部
・テトラエチレングリコールモノブチルエーテル	9重量部
・グリセリン	7重量部
・ジエタノールアミン	1重量部
・水	70重量部

2. 0の3点で測定した。いずれの濃度においても色素残存率が80%以上の場合を○、2点が80%未満の場合を△、すべての濃度で80%未満の場合を×として示した。

【0101】-耐オゾン性-

耐オゾンガス性については、記録した直後の画像を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に72時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310 TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APP LIC S製オゾンガスモニター (モデル: OZG-EM-01) を用いて設定した。いずれの濃度でも色素残存率が70%以上の場合を○、1又は2点が70%未満を△、全ての濃度で70%未満の場合を×として、三段階で評価した。

【0102】-インク保存安定性-

インク保存安定性については、インク液をPM-700C (セイコーエプソン (株) 製) のカートリッジに詰めたまま、70°C 1日と-15°C 1日の温度条件下での保存を交互に繰り返す試験を20サイクル実施し、その後、再びフォト光沢紙 (富士写真フィルム (株) 製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード) に画像を記録し、保存性サイクル試験の前後の印字品質を比較した。印字品質に差が無いものを○、スジが目立つようになったものを△、目詰まりを起こして正常な印字ができなかったものを×として示した。

50 【0103】

【表9】

インク	色素			色相	光堅牢性	耐オゾン性	インク保存安定性	備考
	種類	σ_p 値	溶解度					
A	具体的化合物例13	0.65	25%	○	○	○	○	本発明
B	具体的化合物例19	0.65	27%	○	○	○	○	本発明
C	具体的化合物例20	0.77	28%	○	○	○	○	本発明
D	具体的化合物例22	0.77	32%	○	○	○	○	本発明
E	具体的化合物例31	0.65	29%	○	○	○	○	本発明
F	具体的化合物例34	0.77	31%	○	○	○	○	本発明
G	具体的化合物例39	0.77	24%	○	○	○	○	本発明
H	比較染料1	—	26%	○	△	×	○	比較例
I	比較染料2	—	7%	△~○	△	×	×	比較例
J	比較染料3	—	20%	○	△	×	△~×	比較例
K	比較染料4	—	16%	○	△	×	△~△	比較例

【0104】表9に示すように、インク液A～Gから得られたシアン画像は、インク液H～Kから得られたシアン画像よりも堅牢性が高く、特に耐オゾンガス性には顕著な差が認められた。また、本発明の製造方法により得られたフタロシアニン色素を含むインク液は、厳しい保存条件に曝されても低溶解成分の析出による印字の悪化が無く保存安定性に優れることがわかった。

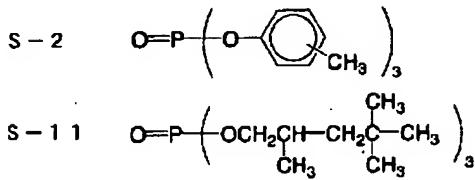
【0105】【実施例2】

—試料201の作製—

シアン色素（具体的化合物例1；油溶性染料）4.83 g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04 gを、下記高沸点有機溶媒（s-2）4.22 g、下記高沸点有機溶媒（s-11）5.63 g及び酢酸エチル50ml中に70°Cにて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフライダイヤー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバボレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL 465（Air Products & Chemicals社）7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

【0106】

【化7】



【0107】—試料202～205の作製—

試料201のシアン色素（フタロシアニン色素（具体的化合物例1）；油溶性染料）を下記表10に従ってシアン色素（油溶性染料）に変更した以外は、試料201と同様に試料202～205を作製した。

【0108】こうして得られた試料201～205の乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラック UPA（日機装株式会社）を用いて測定した。この結果を下記表10に示す。

【0109】（画像記録及び評価）インク試料201～205について下記評価を行った。その結果を下記表10に示す。尚、表10において、「色相」、「光堅牢性」は、各インクジェット記録用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製；PM-700C）でフォト光沢紙（富士写真フィルム（株）製；インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で評価したものである。

【0110】—色相—

記録した画像の390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE L*a*b*色空間系に基づいて、a*、b*を算出した。シアンとして好ましい色調を下記のように定義した。

20 30 30 30
 好ましいa*：76以上、
 好ましいb*：-30以上0以下
 A：a*、b*ともに好ましい領域
 B：a*、b*の一方のみ好ましい領域
 C：a*、b*のいずれも好ましい領域外

【0111】—光堅牢性—

記録した画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC. I 65）を用いて、キセノン光（85000lx）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1.1.5及び2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0112】—耐オゾン性—

得られた画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1.1.5及

び2、0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。いずれの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

—インク保存安定性—

実施例1と同じようにして、70°C1日と-15°C1日の温度条件下での保存を交互に繰り返す試験を20サイクル実施した。

*クル実施した。その後、再びフォト光沢紙（富士写真フィルム（株）製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード）に画像を記録し、保存性サイクル試験の前後の印字品質を比較した。印字品質に差が無いものを○、スジが目立つようになったものを△、目詰まりを起こして正常な印字ができなかったものを×として示した。

【0113】

【表10】

試料	色素	平均粒子 サイズ	色相	光堅牢性	耐オゾン性	インク保存 安定性	備考
201	具体的化合物例1	51nm	A	A	A	○	本発明
202	具体的化合物例4	55nm	A	A	A	○	本発明
203	具体的化合物例7	59nm	A	A	A	○	本発明
204	具体的化合物例10	60nm	A	A	A	○	本発明
205	比較染料5	69nm	B	B	C	×	比較例

【0114】表10から明らかのように、比較染料5と比べて、本発明の製造方法により得られるフタロシアニン色素を含む試料は色調、光及びオゾンに対する堅牢性、インク保存安定性に優れるものであった。このため、比較染料5は具体的化合物例1と形式上同一の構造式で表わせるが、すべてのベンゼン環に同じ数だけ溶解性基を導入した本発明の製造方法により得られるフタロシアニン色素とは構成成分が異なることがわかる。

【0115】【実施例3】実施例2で作製した同じ試料（インク液）を、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例2と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が得られた。

【0116】

※【発明の効果】以上、本発明によれば、1) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有し、溶解性に優れたフタロシアニン色素、並びに、

20 当該フタロシアニン色素を得ることができるフタロシアニン色素の製造方法を提供することでき、2) 当該フタロシアニン色素を含む、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができ、様々な環境条件下で使用されてもインク保存安定性の高いインク、インクジェット記録用インク（その製造方法）及びインクジェット記録用インクセット、並びに、それを用いたインクジェット記録方法、容器、及びインクジェット記録装置を提供することができる。

※30

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
C 09 D 11/00

識別記号

F I
B 41 J 3/04

テマコード（参考）

101Y

(72) 発明者 野呂 正樹
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

★Fターム（参考） 2C056 FC01
2H086 BA01 BA03 BA15 BA33 BA53
BA56 BA60
4J039 BA29 BA30 BA31 BA32 BA33
BA34 BA35 BA36 BA37 BA38
BA39 BC60 BC64 BC79 EA34
EA35 EA37 EA40 EA44 EA48
GA24

(54)【発明の名称】 フタロシアニン色素、フタロシアニン色素の製造方法、インク、インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクの製造方法、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法、容器、インクジェット記録装置。